

Chemistry and Chemical Engineering

Volume 2018 | Number 1

Article 10

March 2018

PROVISION INDUSTRIAL WASTE CROTONE ALDEHYDE SYNTHESIS OF ACETYLENE ALCOHOLS AND THEIR ETHERS

Odiljon Egamberdiyevich ZIYADULLAYEV

Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan, bulak2000@yandex.ru

Go'zal Khamariddinova OTAMUXAMEDOVA

Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan, guzaluz@yandex.ru

Saida Sobitovna ABDURAKHMANOVA

Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan, saidaoilgas@mail.ru

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

Recommended Citation

ZIYADULLAYEV, Odiljon Egamberdiyevich; OTAMUXAMEDOVA, Go'zal Khamariddinova; and ABDURAKHMANOVA, Saida Sobitovna (2018) "PROVISION INDUSTRIAL WASTE CROTONE ALDEHYDE SYNTHESIS OF ACETYLENE ALCOHOLS AND THEIR ETHERS," *Chemistry and Chemical Engineering*: Vol. 2018 : No. 1 , Article 10.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2018/iss1/10>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Chemistry and Chemical Engineering by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact brownman91@mail.ru.

PROVISION INDUSTRIAL WASTE CROTON ALDEHYDE SYNTHESIS OF ACETYLENE ALCOHOLS AND THEIR ETHERS

Odiljon Egamberdiyevich ZIYADULLAYEV (bulak2000@yandex.ru), Go'zal Khamariddinova OTAMUXAMEDOVA (guzaluz@yandex.ru), Saida Sobitovna ABDURAXMANOVA (saidaoilgas@mail.ru)
Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan

«Navoiyazot» joint-stock company production of acetylene and waste on the basis of the formation of a croton aldehyde as hexen-4-in-1-ol-3. By action of hexen-4-in-1-ol-3 and of high molecular ketons- menthon, camphor and adamantines falloving reactions. synthesized acetylene alcohols with by acetylene acetylene, phenylacetylene and acrylic acid a nucleophilic reactions in the synthesis of new biologically active compounds.

Keywords: croton aldehyde, acetylene alcohols, vinyl ethers, catalysis, yield products, kvant-chemical properties.

СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ И ИХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГИДА – ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА

Одилжон Эгамбердиевич ЗИЯДУЛЛАЕВ (bulak2000@yandex.ru), Гузал Камариддиновна ОТАМУХАМЕДОВА (guzaluz@yandex.ru), Саида Собитовна АБДУРАХМАНОВА (saidaoilgas@mail.ru)
Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

Получен гексен-4-ин-1-ол-3 на основе ацетилена и кротонowego альдегида образующегося в качестве отхода на производстве АО «Навоиазот». Исследованы реакции гексен-4-ин-1-ол-3 с высшими кетонами – ментоном, камфорой и адамантаном. Синтезированы новые биологически активные соединения на основе реакции нуклеофильного присоединения полученных спиртов с ацетиленом, фенилацетиленом и акриловыми кислотами.

Ключевые слова: кротоновой альдегид, ацетиленовые спирты, виниловых эфиров, катализатор, выход продукты, кванто-химических свойства.

SANOAT CHIQINDISI KROTON ALDEGIDI ASOSIDA ATSETILEN SPIRTLARI VA ULARNING EFIRLARI SINTEZI

Odiljon Egamberdiyevich ZIYADULLAYEV (bulak2000@yandex.ru), Go'zal Qamariddinova OTAMUXAMEDOVA (guzaluz@yandex.ru), Saida Sobitovna ABDURAXMANOVA (saidaoilgas@mail.ru)
Toshkent kimyo-texnologiya instituti, O'zbekistan

“Navoiyazot” AJ da ishlab chiqariladigan atsetilen va chiqindi sifatida hosil bo'ladigan krotan aldegid asosida geksen-4-in-1-ol-3 olingan. Geksen-4-in-1-ol-3 ning yuqori molekulyar ketonlar– menton, kamfora va adamantanlar bilan reaksiyalari tadqiq qilingan. Olingan spirtlarning atsetilen, fenilatsetilen va akril kislotalari bilan nukleofil birikish reaksiyalari asosida yangi biologik faol birikmalar sintez qilingan.

Kalit so'zlar: krotan al'degidi, atsetilen spirtlari, vinil efirlar, katalizator, mahsulot unumi, kvant-kimyoviy hossalalar.

Kirish

Respublikamiz mustaqillikka erishgandan buyon kimyo sanoatida yangi turdagi mahsulotlarni ishlab chiqarishni rivojlantirish yo'nalishida ilmiy izlanishlarni yuqori darajada rivojlantirish va mahalliy bozorni import o'rnini bosa oladigan kimyoviy preparatlar bilan ta'minlash borasida keng qamrovli chora-tadbirlar amalga oshirilib, muayyan natijalarga erishildi. Bugungi kunda jahonda zamonaviy innovatsion texnologiyalar yordamida neft-gaz sanoatini diversifikatsiyalash asosida biologik faol, noyob xossalarga ega bo'lgan turli tuman organik birikmalar olish 62-67% ni tashkil qiladi. Neft va gazni kimyoviy qayta ishlash hamda nozik organik sintez asosida qishloq xo'jaligi, kimyo, farmatsevtika, to'qimachilik, energetika, avtomobil va aviasozlik sanoati uchun turli xil preparat va materiallar ishlab chiqarishda yuqori samaradorlikni namoyon qilmoqda [1].

Tadqiqot maqsadi: Mahalliy xomashyolar va sanoat chiqindilarini qayta ishlash orqali turli xil noyob xossalarga ega, maqsadli qo'llanilish sohalari mavjud, import o'rnini bosa oladigan yangi organik birikmlarni sintez qilish va ularning barcha fizik-kimyoviy xususiyatlarini tizimli ravishda o'rganishdan iborat.

Olingan natijalar va ularning tahlili

Suyuq ammiak ishtirokida atsetilen spirti - geksen-4-in-1-ol-3 ni sintez qilish: IKA Werke GmbH&Co.KG firmasida ishlab chiqarilgan RW28 basic markali mexanik aralashtirgich va termometr

(DIN 12775 markali (Amarell firmasi), o'lchov diapozonlari -25 dan 450 °C gacha, xatolik darajasi ≈2 °C), hamda Dimrot qaytarma sovutgichi (TS24/40 markali) o'rnatilgan, hajmi 500 ml sig'imga ega bo'lgan ikki qavatli termik chidamli shishadan yasalgan RU500TW-R modeldagi reaktorga (ASAHI Glassplant Inc.), oldindan tayyorlab olingan KOH (14 g. 2,5 mol, “x.c.” markali, “El” firmasida qadoqlangan) va metanol (230 g. 7,0 mol, “x.c.” markali “Navoiyazot” AJ da ishlab chiqarilgan) ning suspenziyasi (katalitik komponent) solinadi. Reaktor suyuq azot bilan to'ldirilgan vannaga to'laligicha botirilib qo'yiladi va undagi suspenziyaga alohida tomizgich voronkalar (ASAHI Glassplant Inc. tomonidan ishlab chiqarilgan turli hajmdagi), orqali 1:3 mol nisbatda olingan krotan aldegid (“Navoiyazot” AJ chiqindisidan ajratib olingan) va atsetilen (Kipp apparatida kalsiy karbiddan olingan) hamda ballondan suyuq ammiak 120 minut davomida bir maromda beriladi. Bunda reaktordagi harorat -25 °C suyuq azot yordamida ushlab turiladi, bosim esa doimiy ravishda Kayzer Pressure Regulators K98 markali monometr orqali nazorat qilib boriladi. Reaktorga boshlang'ich moddalar to'liq berilgandan keyin aralashma 60 minut davomida aralashtirilib turiladi. So'ngra aralashma -10 °C haroratda 48 soat davomida tindiriladi. Reaksiyada hosil bo'layotgan spirtlar va boshlang'ich moddalarning polimerlanib ketishining oldini olish maqsadida aralashmaga gidroksinon (Aldrich firmasi) qo'shiladi.

Mahsulot unumiga reaksiya davomiyligi, katalizator va erituvchilar tabiatining ta'siri (Harorat -25 °C)

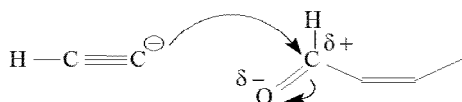
Reaksiya davomiyligi, minut	Atsetilen spirti (geksen-4-in-1-ol-3) unumi, %			
	NaOH-EtOH*	KOH-EtOH	NaOH-MeOH	KOH-MeOH
60	23	31	39	45
120	34	42	41	50
180	47	58	59	64
240	41	54	52	60
300	36	47	46	53

EtOH* - etil spirti

Reaktorda tindirilgan aralashma dastlab distillangan suv (3'50 ml) bilan gidroliz qilinadi va so'ngra sentrifuga (IKAminiG markali) orqali



tarkibidagi atsetilenid va alkogolyatlardan tozalanadi. Qo'shimcha mahsulotlardan tozalangan aralashma dietilefir (Et₂O, "Ч.Д.А." markali) bilan (3'100 ml) ekstraksiya qilinadi. Ekstrakt filtrlanib



dastlab oddiy sharoitda ammiak, Et₂O, metanol (MeOH) va suvdan tozalanadi va keyin vakuumda haydash (ZUWA nasosi) orqali geksen-4-in-1-ol-3, qo'shimcha va boshlang'ich mahsulotlar alohida fraksiyalarga ajratib olinadi. Reaksiya sxemasi adabiyot manbaalari asosida quyidagicha taklif qilindi [2, 3].

Ushbu jarayonda dastlab atsetilenning krotan aldegid bilan nukleofil birikishida ishqor ta'sirida atsetilendan hosil bo'lgan karbanion, aldegidning karbonil guruhining uglerod atomiga hujum qiladi [4].

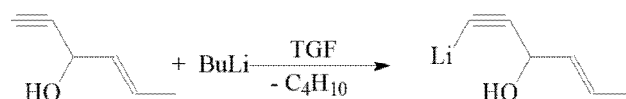
Jarayonda oraliq mahsulot sifatida kaliy amidi hosil bo'ladi va atsetilen bilan ta'sirlashib atsetilenid hosil qiladi. Atsetilenid esa metanol eritmasida krotan aldegid bilan birikish reaksiyasiga kirishib dastlab atsetilen spirtining alkogolyatini hosil qiladi va alkogolyatning sistemadagi suv ishtirokida gidrolizga uchrashi natijasida geksen-4-in-1-ol-3 ga aylanadi. Bunda sistemada ortiqcha miqdorda olingan yoki reaksiyaga kirishmagan krotan aldegid, hosil bo'lgan spirt bilan ta'sirlashib, mos ravishda kam miqdorda atsetilen dioli – detsadien-2,8-in-5-dioli-4,7 ning *sis*- va *trans*- izomerlari hosil bo'lishi kuzatiladi.

Atsetilen spirtini sintez qilish jarayoniga va mahsulot unumiga harorat, katalizator va erituvchilar tabiati, hamda reaksiya davomiyligining ta'sirlari tizimli ravishda tadqiq qilindi. Olib borilgan tadqiqotlar asosida reaksiya 180 minut davomida, KOH-NH₃-MeOH katalitik komponent ishtirokida -25 °C haroratda olib borilganda eng yuqori unum bilan geksen-4-in-1-ol-3 sintez qilindi.

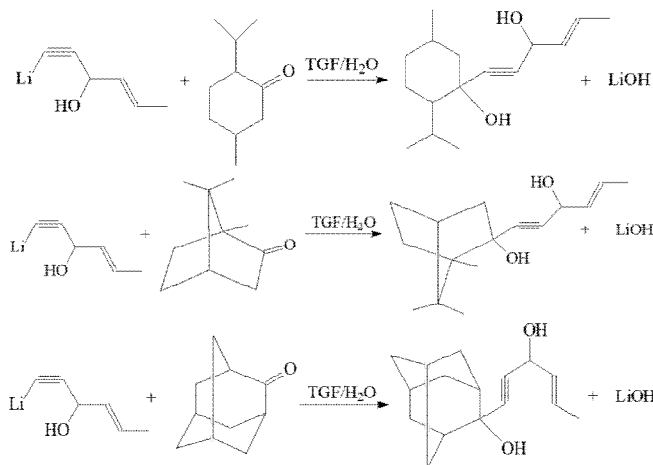
Litiy organik birikmalar yordamida atsetilen spirtlarini sintez qilish: Element organik birikmalar

yordamida, Kulinkovich, Yvan Six, Shelkunov, Mariyama va Walberglarning ilmiy maktablari tomonidan keng doirada ilmiy tadqiqotlar olib borilgan va bugun ularning nomi bilan yuritiladigan spirtlar va diollarni sintez qilish reaksiyalari mavjud. Ular ham aldegid va ketonlarning element organik birikmalar, asosan alkilmagniy galogenidlari yordamida atsetilen uglevodorodlari bilan reaksiyalarini o'rgangan bo'lib, jarayonda tarkibida turli xil oraliq metallar (titan, alyuminiy, simob, rux va boshqalar) mavjud bo'lgan katalitik komponentlardan foydalangan [5-10].

Ushbu ishda hajmi 1000 ml bo'lgan uch og'izli kolbaga qaytarma sovutgich, tomizgichli voronka o'rnatilib, unga 120 minut davomida 220 g absolyut tetragidrofuran (TGF, "Ч.Д.А." markali) va 110 g geksen-4-in-1-ol-3 aralashtirib turilgan holda tomiziladi (bunda kolbadagi -5 °C harorat suyultirilgan azot orqali hosil qilinadi), so'ngra unga 90-115 minut vaqt oralig'ida 62 g litybutillat (Acros firmasi) qo'shiladi. Hosil bo'lgan aralashma xona haroratida 36 soat davomida ochiq holda mo'rili shkafda tindiriladi. Tindirilgan aralashmada hosil bo'lgan litiy alkolyati oddiy haydash orqali TGF va reaksiyaga kirishmagan geksen-4-in-1-ol-3 dan tozalanib, unga 120 minut davomida 20 °C haroratda ekvimolyar miqdorda keton (menton, kamfora va adamantan) ning TGF dagi aralashmasi tomizgich voronka orqali tomiziladi. Reaksiya oxiriga yetkazilgach hosil bo'lgan aralashma (3'25 ml) muzli suv bilan gidroliz qilinadi va suyultirilgan xlorid kislotadan cho'kma erib ketgunicha qo'shiladi. Organik moddalar qismi ajratib olingach suvli qism geksan ("Ч.Д.А." markali) bilan (3'75 ml) ekstraksiya qilinadi. Ekstrakt Na₂SO₄ yoki K₂CO₃ bilan 48 soat davomida quritilib, TGF, geksan va jarayonda hosil bo'lgan yengil uchuvchan oraliq moddalar oddiy sharoitda haydash olinadi, qolgan qism esa vakuumda haydash orqali fraksiyalarga ajratiladi [11]. Reaksiya sxemalari ilmiy adbiyotlardagi ma'lumotlar asosida quyidagicha taklif qilindi [12, 13]. Bunda dastlab atsetilen spirti litybutillat bilan ta'sirlashib, litiy alkogolyatni hosil qiladi.

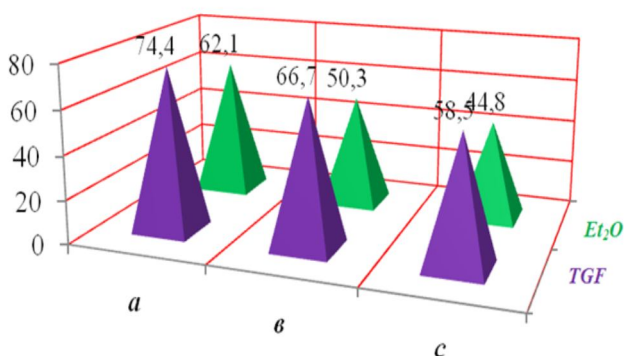


Hosil bo'lgan litiy alkogolyati ketonlar bilan TGF eritmasida o'zaro ta'sirlashib, mos ravishdagi atsetilen spirtari hosil bo'ladi.



Tajriba natijalariga ko'ra – 24 g (0,25 mol) geksen-4-in-1-ol-3 va 39 g (0,25 mol) menton asosida 1-[(4E)-3-gidroksigeksen-4-inil-1]-2-izopropil-5-metilsiklogeksanol (74,4%); element tarkibi C (76,75%), H (10,47%), O (12,78%). 24 g (0,25 mol) geksen-4-in-1-ol-3 va 38,0 g (0,25 mol) kamforadan 2-[(4Z)-3-gidroksigeksen-4-inil-1]-1,7,7-trimetilbisiklo-[2,2,1]-geptanol-2 (66,7%); molekulasida ikkita gidroksil guruhi saqlagan element tarkibi C (77,38%), H (9,74%), O (12,88) va 24 g (0,25 mol) geksen-4-in-1-ol-3 va 39,75 g (0,25 mol) adamantandan esa 2-[(4Z)-3-gidroksigeksen-4-inil-1]adamantanol-2 (58,0%) unum bilan sintez qilindi, element tarkibi C (77,82%), H (9,99%), O (12,20%).

Litiy organik birikmalar yordamida atsetilen spirtlarini sintez qilish reaksiyasi 0-40 °C haroratda Et₂O va TGF eritmalarida, 2-6 soat davomida olib borildi. Boshlang'ich mahsulotlar miqdori ekvimolyar nisbatda olindi (1-Rasm).



- a) 1-[(4E)-3-gidroksigeksen-4-inil-1]-2-izopropil-5-metilsiklogeksanol;
b) 2-[(4Z)-3-gidroksigeksen-4-inil-1]-1,7,7-trimetilbisiklo-[2,2,1]-geptanol-2;
c) 2-[(4Z)-3-gidroksigeksen-4-inil-1]adamantanol-2

1-Rasm. Litiybutillat yordamida atsetilen spirtlari olishda mahsulot unumiga erituvchilar tabiatining ta'siri (reaksiya davomiyligi 360 minut, harorat 20 °C, boshlang'ich moddalar mol miqdori ekvimolyar nisbatda).

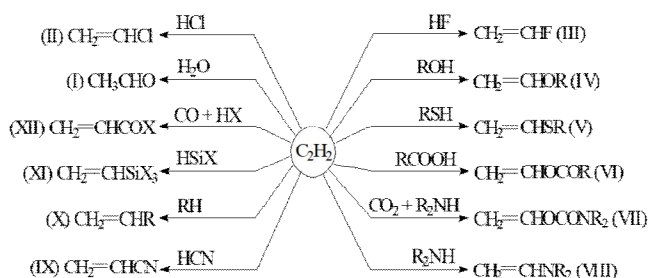
Olib borilgan ilmiy tadqiqotlar natijalariga ko'ra jarayon Et₂O ga nisbatan TGF eritmasida olib borilganda atsetilen spirtlari yuqori unum bilan sintez qilindi. Buning sababi Et₂O eritmasidagi butillitiyning geksen-4-in-1-ol-3 bilan reaksiya-sining sekin borishi, TGF eritmasida jarayon juda tez borishi va ko'p miqdorda litiy alkolyatning hosil bo'lishi aniqlandi. TGF da manfiy zaryadning halqada kuchli delokallangani uchun juda kuchli asos xossasini beradi. Bu esa alkogolyatning kation qismini solvatlaydi. Bundan tashqari TGF sistemada nafaqat erituvchi, balki katalizator vazifasini ham bir vaqtda bajarib beradi va mahsulot unumiga sezilarli darajada yordam beradi.

Rasmdan ko'rinib turibdiki atsetilen spirtlari unumi menton, kamfora va adamantan qatori bo'yicha, ya'ni ketonlar molekulasining fazoviy tuzilishi murakkablashib borishi bilan kamayishi kuzatildi. Litiy organik birikmalar yordamida sintez qilingan atsetilen spirtlari – 1-[(4E)-3-gidroksigeksen-4-inil-1]-2-izopropil-5-metilsiklogeksanol (a), 2-[(4Z)-3-gidroksi-geksen-4-inil-1]-1,7,7-trimetilbisiklo-[2,2,1]-geptanol-2 (b), 2-[(4Z)-3-gidroksigeksen-4-inil-1]adamantanol-2 (c) ning elektron tuzilishi va kvant-kimyoviy kattaliklari maxsus zamonaviy komp'yuter dasturlarida tadqiq qilindi (2-rasm) [14, 15].

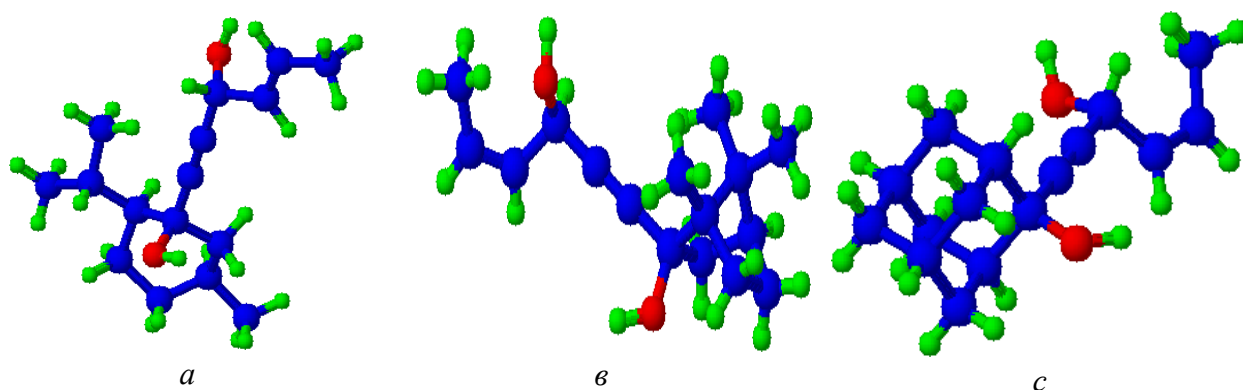
Rasmdan ko'rinib turibdiki atsetilen spirtlari molekulyar massasining oshib borishi bilan gidroksil guruhlari o'zaro bir-biri bilan yaqinroq masofada joylashishga harakat qiladi, bu esa o'z navbatida ularning kimyoviy faolligining kamayishiga olib kelishi kuzatiladi.

Atsetilen spirtlarining kimyoviy xossalarini tadqiq qilish maqsadida ularning atsetilen, fenilatsetilen va akril kislotalari bilan reaksiyalari o'rganildi.

Geterogen-katalitik usulda atsetilen spirtlari vinil efirlarini sintez qilish: Atsetilen uglevodorodlari molekulasida uchbog' mavjud bo'lganligi hisobiga turli katalizatorlar va turli xil erituvchilar ishtirokida substratlar HX (HX – HCl, H₂O, CO+HX, HSiX, RH, HCN, HF, ROH, RSH, RCOOH, CO₂+R₂NH va R₂NH) lar bilan nukleofil birikish reaksiyasiga kirishib, sanoatda qator tarmoqlar uchun zarur bo'ladigan biologik faol organik birikmalar sintez qilinadi [16, 17].



Alkinlarning ushbu organik moddalar bilan reaksiyalarida yuqori unum bilan mahsulot olish va reaksiya samaradorligini oshirish uchun qo'llanilgan katalizatorlarning ahamiyati muhim o'rin tutadi [18].



2- Rasm. Atsetilen spirtlarining 3D fazoviy struktura tuzilishi (ACDfree dasturida o'rganilgan).

2-Jadval

Terminal alkinlarning HX birikmalar bilan nukleofil birikish reaksiyasida qo'llaniladigan katalizatorlarning

№	Gomogen katalizatorlar	Geterogen katalizatorlar
I	HgSO ₄ , CuSO ₄ , RuCl ₃ , CuCl, PdCl ₂ , HPt(CO) ₂ Cl, CuCl-ZnCl ₂ -H ₂ O	Ca, Cd fosfatlari, Cu ²⁺ , Pd ²⁺ , Ru ³⁺ tuzlari
II	HgCl ₂ , CuCl, HPt(C ₂ H ₄)Cl ₃ , RhCl ₃	HgCl ₂ /C*
III	HgF ₂	AlF ₃ /Al ₂ O ₃
IV	HgX ₂ , PtCl ₃ , RhCl ₃	KOH/C, ZnO, Zn(OR) ₂ /C*
V	CuCl, (CuCl-NH ₄ Cl-H ₂ O)	
VI	Hg(OAc) ₂	Zn(OAc) ₂ /C*
VII	RuCl ₂ Py* ₂ , RuCl ₃ H ₂ O	
VIII	Zn(OAc) ₂ , Cd(OAc) ₂	
IX	CuCl	Zn(CN) ₂ /pemza
X	FeCl ₃ , NiCl ₄	Mo, Ti va Zr oksidlari
XI	H ₂ PtCl ₆ , Pt (II), Rh (I), Ru (II), Ni (II) metallarining kompleks tuzlari	
XII	Ni(II), PdL* ₂ X ₃ , [Rh(CO) ₃ Cl] ₂	

*C- faollangan ko'mir, *Py- piridin, *L- neytral ligandlar

Jadvaldan ko'rinib turibdiki, spirtlarning atsetilen bilan reaksiyasi (IV) da KOH/C, ZnO, Zn(OR)₂/C kabi geterogen katalizatorlar qo'llaniladi. Ushbu ishda reagent sifatida olingan geksen-4-in-1-ol-3 ni atsetilen bilan geterogen katalizatorlar MOH/C_{faol} ishtirokida vinillash jarayoni tadqiq qilingan.

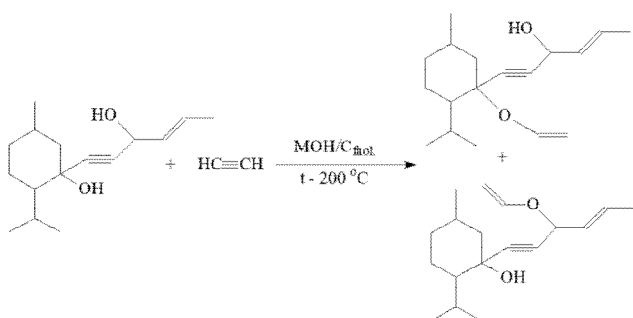
Atsetilen spirtlari (1-[(4E)-3-gidroksigeksen-4-inil-1]-2-izopropil-5-metilsiklogeksanol, 2-[(4Z)-3-gidroksigeksen-4-inil-1]-1,7,7-trimetil-bisiklo-[2,2,1]-heptanol-2 va 2-[(4Z)-3-gidroksigeksen-4-inil-1]-adamantanol-2)) ni geterogen-katalitik usulda vinillash jarayoni titan va nerjevik po'lat (SUS 316, Inconel 800H, Yastelloy-C markalari) dan tayyorlangan, 800 °C harorat va 400 atm. bosimga bardosh bera oladigan, ichki qismi kvars shisha bilan qoplangan vertikal va gorizontall oqimda ishlaydigan 2000 ml hajmga ega bo'lgan (CZL firmasi) trubali reaktorda o'tkaziladi. Reaktor diametri esa 20 mm. ni tashkil qiladi. Katalizatorlar tayyorlashda diametri 2-3 mm. bo'lgan faollangan ko'mir (OY-A markali (ГОСТ 4453-74)), kukunsimon kaliy ishqori (B markali, ГОСТ 9285-78) va yuqori haroratga chidamli chinni va shisha bo'lakchalaridan foydalanib katalitik komponent tayyorlandi va reaktorga joylashtirildi [19].

Atsetilen graduirlangan gazgolderdan tozalash sistemasi va reometr orqali, atsetilen spirtlari esa Bronkhorst firmasi tomonidan ishlab chiqarilgan gaz va suyuqliklar miqdorini avtomatik taqsimlovchi regulyator orqali 8 soat davomida reaktorga beriladi. Reaktorning yuqori qismidan atsetilen spirti beriladi, bunda katalitik komponentga atsetilen spirtlari shimdirila boshlaydi va reaktorning pastki qismidan esa atsetilen beriladi va reaktordagi harorat 200 °C da doimiy ravishda ushlab turiladi. Reaktor harorati termopara yordamida kuzatiladi, avtotransformator orqali esa boshqariladi. Reaktorga joylangan katalitik komponentning sirtida atsetilenning diffuziya jarayoni ketadi va hosil bo'layotgan mahsulot sovutgichda kondensatsiyalanib yig'gichga tushadi va seperatsiya (hajmi 500 sm³, teflon va SUS 316 markali po'latdan yasalgan seperator, CZL firmasi) qilinadi. Gazsimon moddalar esa atmosferaga chiqarilib yuboriladi. Zarur holatda gazgolderga yig'iladi. Hosil bo'lgan katalizat suvli va organik qismdan iborat bo'ladi. Katalizatning organik qismi suvdan ajratildi, reaksiyaga kirishmagan atsetilen spirtlari natriy sulfat bilan neytrallandi, suv bilan yuvilib, suvsizlantirilgan kalsiy xlorid bilan quritiladi va vakuumda haydash orqali atsetilen

Jadvaldan ko'rinib turibdiki, spirtlarning atsetilen bilan reaksiyasi (IV) da KOH/C, ZnO, Zn (OR)₂/C kabi geterogen katalizatorlar qo'llaniladi. Ushbu ishda reagent sifatida olingan geksen-4-in-1-ol-3 ni atsetilen bilan geterogen katalizatorlar MOH/C_{faol} ishtirokida vinillash jarayoni tadqiq qilingan.

Atsetilen spirtlari (1-[(4E)-3-gidroksigeksen-4-inil-1]-2-izopropil-5-metilsiklogeksanol, 2-[(4Z)-3-gidroksigeksen-4-inil-1]-1,7,7-trimetil-bisiklo-[2,2,1]-heptanol-2 va 2-[(4Z)-3-gidroksigeksen-4-inil-1]-adamantanol-2)) ni geterogen-katalitik usulda vinillash jarayoni titan va nerjevik po'lat (SUS 316, Inconel 800H, Yastelloy-C markalari) dan tayyorlangan, 800 °C harorat va 400 atm. bosimga bardosh bera oladigan, ichki qismi kvarts shisha bilan qoplangan vertikal va gorizontal oqimda ishlaydigan 2000 ml hajmga ega bo'lgan (CZL firmasi) trubali reaktorda o'tkaziladi. Reaktor diametri esa 20 mm. ni tashkil qiladi. Katalizatorlar tayyorlashda diametri 2-3 mm. bo'lgan faollangan ko'mir (OY-A markali (ГОСТ 4453-74)), kukunsimon kaliy ishqori (B markali, ГОСТ 9285-78) va yuqori haroratga chidamli chinni va shisha bo'lakchalaridan foydalanib katalitik komponent tayyorlandi va reaktorga joylashtirildi [19].

Atsetilen graduirlangan gazgolderdan tozalash sistemasi va reometr orqali, atsetilen spirtlari esa Bronkhorst firmasi tomonidan ishlab chiqarilgan gaz va suyuqliklar miqdorini avtomatik taqsimlovchi regulyator orqali 8 soat davomida reaktorga beriladi. Reaktorning yuqori qismidan atsetilen spirti beriladi, bunda katalitik komponentga atsetilen spirtlari shimdirila boshlaydi va reaktorning pastki qismidan esa atsetilen beriladi va reaktordagi harorat 200 °C da doimiy ravishda ushlab turiladi. Reaktor harorati termopara yordamida kuzatiladi, avtotransformator orqali esa boshqariladi. Reaktorga joylangan katalitik komponentning sirtida atsetilenning diffuziya jarayoni ketadi va hosil bo'layotgan mahsulot sovutgichda kondensatsiyalanib yig'gichga tushadi va seperatsiya (hajmi 500 sm³, teflon va SUS 316 markali po'latdan yasalgan seperator, CZL firmasi) qilinadi. Gazsimon moddalar esa atmosferaga chiqarilib yuboriladi. Zarur holatda gazgolderga yig'iladi. Hosil bo'lgan katalizat suvli va organik qismidan iborat bo'ladi. Katalizatning organik qismi suvdan ajratildi, reaksiyaga kirishmagan atsetilen

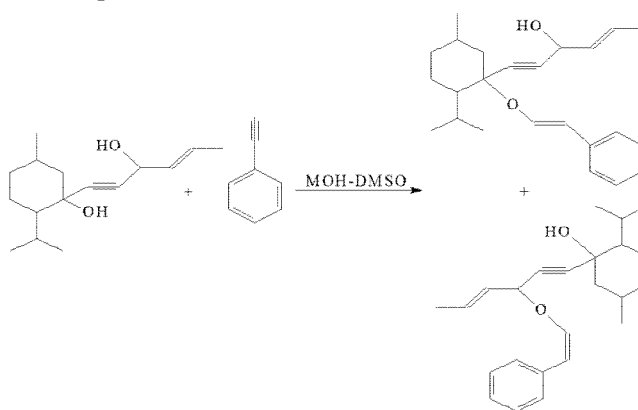


spirtlari natriy sulfat bilan neytrallandi, suv bilan yuvilib, suvsizlantirilgan kalsiy xlorid bilan quritiladi va vakuumda haydash orqali atsetilen spirtlari vinil efirlari, qo'shimcha va qoldiq mahsulotlar fraksiyalarga ajratib olindi.

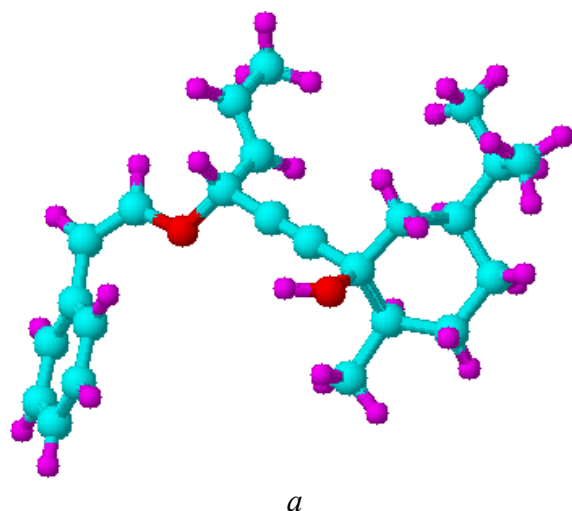
Tajriba natijalariga ko'ra, tanlangan atsetilen spirtlari – 1-[(4E)-3-gidroksigeksen-4-inil-1]-2-izopropil-5-metilsiklogeksanol, 2-[(4Z)-3-gidroksigeksen-4-inil-1]-1,7,7-trimetilbisiklo-[2,2,1]-heptanol-2 va 2-[(4Z)-3-gidroksigeksen-4-inil-1]-adamantanol-2) larning mos ravishda (Z) va (E) vinil efirlari sintez qilindi. Jumladan 2-10 soat, 150-250 °C harorat interval oralig'ida 1-[(4E)-3-gidroksigeksen-4-inil-1]-2-izopropil-5-metilsiklogeksanolning (4E)-1-[5-izopropil-2-metil-1-(viniloksi)siklogeksil]gekzen-4-in-1-ol-3 va 5-izopropil-2-metil-1-[(4Z)-3-(viniloksi)-gekzen-4-inil-1]siklogeksanol 28% dan 64% unumgacha sintez qilindi.

Sintez qilingan vinil efirlarning tuzilishi spektroskopik, tozaligi xromatografik (Shumadzu firmasining spektrometr va xromatograflari yordamida) usullarda o'rganildi.

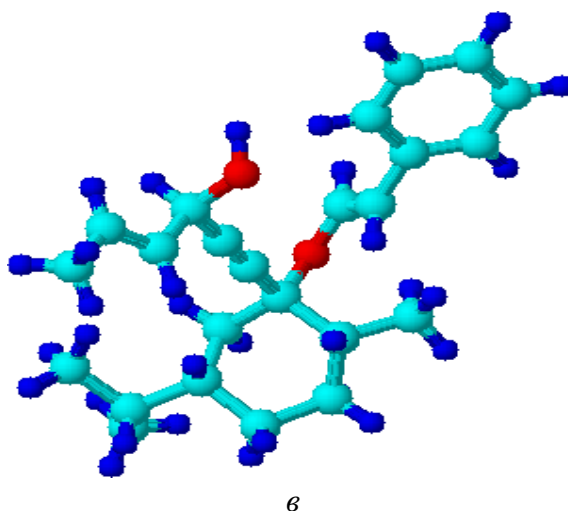
Gomogen-katalitik usulda 1-[(4E)-3-gidroksigeksen-4-inil-1]-2-izopropil-5-metilsiklogeksanolning fenilatsetilen bilan reaksiyasi: Ilmiy adabiyotlarda keltirilgan ma'lumotlarga tayangan holda ushbu reaksiyaning sxemasi quyidagicha taklif qilindi [20, 21].



Reaksiya quyidagi usulda olib boriladi. Dastlab mexanik meshalka, termometr va qaytarma sovutgich o'rnatilgan hajmi 1000 ml sig'imga ega bo'lgan ikki qavatli termik chidamli shishadan yasalgan RU1000TW-R modeldagi reaktorga (ASAHI Glassplant Inc. firmasi), 3,76 g. ishqor ("ч.д.а." markali 2KOH·H₂O, ~15% H₂O) va 150 ml erituvchi ("х.ч." markali DMSO 0,2% H₂O) solinadi va 100 °C haroratda qizdirilib suspenziya tayyorlanadi. Hosil bo'lgan suspenziya 30- 35 °C haroratgacha sovutilib, 120 minut davomida 84 g (0,8 mol) fenilatsetilen bilan to'yintiriladi. Reaktorda hosil bo'lgan to'q sariq rangli dispers sistemaga 240 minut davomida 80 °C haroratda tomizgich voronka (ASAHI Glassplant Inc. tomonidan ishlab chiqarilgan turli hajmdagi) orqali 100 g (0,4 mol) 1-[(4E)-3-gidroksigeksen-4-inil-1]-



a



b

3- Rasm. Atsetilen spirtlari fenilviniloksi efirlarining 3D fazoviy struktura tuzilishi.

2-izopropil-5-metilsiklogeksanol beriladi. Aralashma sovutilib, 48 soat davomida tindiriladi. So'ngra muzli suv (3×50 ml) bilan gidroliz qilinib, keyingi bosqichda geksan yoki Et_2O ishtirokida (3×100 ml) ekstraktsiya qilinadi, organik qismi ajratilib MgSO_4 yordamida quritiladi. Suvdan tozalangan aralashma dastlab oddiy sharoitda haydash orqali geksan yoki Et_2O , suv va fenilatsetilen dan tozalanadi, so'ngra vakuumda atsetilen spirti, (4E)-1-[5-izopropil-2-metil-1-(fenilviniloksi)siklogeksil]geksen-4-in-1-ol-3 (a), 5-izopropil-2-metil-1-[(4Z)-3-(fenilviniloksi)-geksen-4-inil-1]siklogeksanol (b), qo'shimcha va oraliq mahsulotlar alohida fraksiyalarga ajratiladi.

1-[(4E)-3-gidroksigeksen-4-inil-1]-2-izopropil-5-metilsiklogeksanolning akril kislota bilan reaksiyasi: Atsetilen spirtining akril efirini sintez qilish uchun 500 ml hajmli uch og'izli kolbaga, mexanik aralashtirgich, tomizgich voronka, pastki qismiga lovushka o'rnatilgan qaytarma sovutgich (Libih sovutgichi) o'rnatib, 25 ml absolyut C_6H_6 va aralashtirib turgan holda 25 ml akril kislota, 5 ml konsentrlangan H_2SO_4 qo'shildi. Keyin esa bu moddalar o'zaro 60 minut davomida aralashtirilgach, 25 ml atsetilen spirti va 100 ml akril kislota tomizgich voronka orqali sistemaga 4 soat davomida qo'shiladi va muntazam ravishda bir me'yorda aralashtirib turiladi. Bunda Dina-Stark kolbasiga yig'ilgan suv doimiy ravishda sistemadan ajratib olinadi. Jarayon to'xtatilgach hosil bo'lgan aralashma Na_2CO_3 yoki MgSO_4 yordamida 24 soat quritiladi. Eritma quritilgandan keyin dastlab oddiy sharoitda, so'ngra vakuumda fraksiyalarga ajratilib olindi [22]. Reaksiya sxemasi quyidagicha taklif qilindi [24].

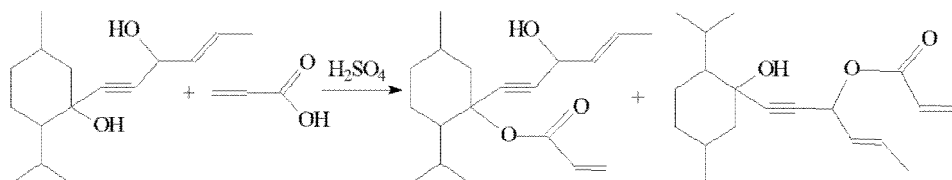
Reaksiya natijasida hosil bo'lgan oraliq va qo'

shimcha mahsulotlar ajratib olindi, ularning tarkibi, tuzilishi va miqdori fizik-kimyoviy usullarda aniqlandi. Boshlang'ich moddalar va sintez qilingan vinil hosilalarning polimerlanib ketishining oldini olish uchun gidroksinondan foydalanildi katalizator sifatida H_2SO_4 ishlatildi. Reaksiyada H_2SO_4 protonlari akril kislota karbonyl guruhiga birikadi va karbonyl guruhi bilan bog'langan uglerod atomidagi musbat zaryad qiymatini oshiradi. Bu esa spirtning C – nukleofil hujumini yengillashtiradi. Yig'ilgan suv miqdoriga qarab, reaksiyaning borishi to'g'risida fikr yuritish mumkin. Reaksiya natijasida ajralgan suv benzol bilan azeotrop holda ajralib Dina-Stark probirkasida yig'iladi, natijada hosil bo'lgan murakkab vinil hosilalarini gidrolizlanishi kamayadi, ya'ni reaksiyaning muvozanati mahsulot hosil bo'lish tomonga siljiydi [25].

Xulosa

Mahalliy xomashyo va sanoat chiqindilari asosida atsetilen spirtlari va ularning turli xil hosilalari sintez qilindi. Jarayonlarning eng muqobil sharoitlari aniqlandi, sintez qilingan atsetilen spirtlari va ularning vinil hosilalarining fizik-kimyoviy xossalari va xususiyatlari o'rganildi. Yuqori unum bilan mahsulot olishga turli omillar–reaksiya davomiyligi, harorat, katalizator va erituvchilar tabiati hamda boshlang'ich moddalar mol miqdorlari nisbatining ta'sirlari tizimli ravishda tahlil qilindi.

Sintez qilingan atsetilen spirtlarining bioingibitorlik hossalari tadqiq qilindi, vinil efirlardan esa rezina-kauchuk sanoatida tikuvchi agent sifatida foydalanish mumkinligi aniqlandi.



REFERENCES

1. Karimov I.A. *Ona yurtimiz baxtu iqboli va buyuk kelajagi yo'lida xizmat qilish – eng oliy saodatdir* [Serving for the happiness, the future and the great future of our Motherland is the highest happiness]. Toshkent, O'zbekiston Publ., 2015. 258 p.
2. Ziyadullaev O.E., Ikramov A.I., Abduraxmanova S.S. Aromatik atsetilen spirtlarini sintez qilishda ammakning roli [Role of a heme in the synthesis of aromatic acetylene alcohols]. "Kimyo fanining dolzarb muammolari va uni o'qitishda innovatsion texnologiyalar" ilmiy-amaliy anjumanining to'plami [Collection of scientific-practical conference "Actual problems of chemistry and innovative technologies in its teaching"]. Toshkent, 2016, pp. 100-101.
3. Trofimov B.A. Khimiya atsetilena [Acetylene chemistry]. *Sovremennyye problemy organicheskoy khimii*, 2004, no. 10, pp. 2493-2496.
4. Shoxidoyatov N.M., Xo'janiyozov X.O., Tojimuxamedov X.S. *Organik kimyo* [Organic Chemistry]. Toshkent, Fan va texnologiyalar Publ., 2014. 800 p.
5. Kulinkovich O.G., Sviridov S.V., Vasilevski D.A. The Kulinkovich reaction: Original findings and mechanism. *Journal Synthesis*, 1991, no. 6, pp. 234-237.
6. Cadoret F., Six Yvan. Modification of the Kulinkovich reaction: Pinacol-type coupling of benzophenone mediated (C2-C5H8)Ti(OiPr)2. *Tetrahedron Letter*, 2007, no. 48, pp. 5491-5493.
7. Six Yvan. Benzophenone reacts with titanacyclopropane formed from Ti(OiPr)4 and cyclo-pentylmagnesium chloride, the corresponding pinacol-coupling product is obtained. *European Journal of Organic Chemistry*, 2003, no. 9, pp. 1157-1164.
8. Shchelkunov S.A., Sivobolova A.O., Matayeva S.O., Minbayev D.B., Muldakhmedov Z.M. Vzaimodeystviya reaktivov Grin'yara s 2-metil-4-khlorbut-3-in-2-olom v sredakh, zamenyayushchikh dietilovyy efir [Interactions of Grignard reagents with 2-methyl-4-chlorobut-3-in-2-ol in environments that replace diethyl ether]. *Zhurnal organicheskoy khimii*, 2001, no. 1, pp. 17-20.
9. Mariyama K., Katagiri T. Mechanism of the Grignard reaction. *International Journal Physical and Organic Chemistry*, 1989, no. 2, pp. 205-213.
10. Walberg K.B. The interaction of carbonyl groups with substituent. *Journal Accounts of Chemical Research*, 1999, no. 32, pp. 922-929.
11. Ziyadullaev O.E., Maxatova G.B., Mavloniy M.E., Turobjonov S.M., Oblakulov S.T. Aromatik atsetilen spirtlari sintezi va ularning biologik xususiyatlari [Synthesis of aromatic acetylene alcohols and their biological properties]. *O'zbekiston neft gaz jurnali*, 2015, no. 3, pp. 56-62.
12. Dikumar Ye.A., Kozlov N.G., Moyseychuk K.L. Tretichnyye atsetilenovyye spirty na osnove 1-oktadetsina [1-Octadecan Tertiary Acetylene Alcohols]. *Zhurnal organicheskoy khimii*, 2002, no. 3, pp. 1144-1147.
13. Ziyadullaev O.E. Aromatik atsetilen spirtlarini magniy organik birikmalar asosida sintez qilishning nazariy asoslari [Theoretical basis for the synthesis of aromatic acetylene alcohols based on magnesium organic compounds]. *Kimyo va kimyo texnologiyasi*, 2015, no. 3, pp. 19-23.
14. Yusupova L.A., Ziyadullaev O.E. Kvantovo-khimicheskoye raschety butin-2-diola-1,4 i ikh vinilovogo efira [Quantum-chemical calculations of butyn-2-diol-1,4 and their vinyl ether]. *Kimyo va kimyo texnologiyasi*, 2015, no. 1, pp. 31-35.
15. Karimova N.V. Kvantovokhimicheskoye modelirovaniye mekhanizmov reaktsiy atsetilena v superosnovnoy sisteme MON/DMSO [Quantum chemical modeling of the mechanisms of acetylene reactions in the seberobasic MON / DMSO system]. *Zhurnal organicheskoy khimii*, 2011, no. 6, pp. 72-75.
16. Trofimov B.A. Nekotoryye aspekty khimiy atsetilena [Some Aspects of Acetylene Chemistry]. *Zhurnal organicheskoy khimii*, 1995, no. 9, p. 1368.
17. Trofimov B.A. *Geteroatomnyye proizvodnyye atsetilena* [Heteroatomic derivatives of acetylene]. Moscow, Nauka Publ., 1981. 319 p.
18. Temkin O.N. Kataliticheskaya khimiya [Catalytic chemistry]. *Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal*, 1996, no. 1, pp. 52-67.
19. Odiljon E. Ziyadullaev. Synthesis reactions vinyl ethers of aromatic acetylene alcohols in the alkali phase. *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology*, 2015, no. 4(5), pp. 633-634.
20. Knunyants I.L. *Atsetilen* [Acetylene]. – Moscow, Khimiya Publ., 1998. 400 p.
21. Ziyadullaev O.E., Abdurakhmanova S.S. Vinilirovaniye 1-fenil-3-metilpentin-1-ola-3 atsetilenom // *Mezhd. molodozhnoy nauchnoy konf. «Molodezh' i XXI vek - 2015»*. – Kursk, 2015, pp. 11-15.
22. Nurmanov S.E. Sintez slozhnykh vinilovykh efirov nekotorykh karbonovykh kislot [Synthesis of vinyl esters of certain carboxylic acids]. *O'zbekiston Milliy universiteti xabarlari*, 2005, no. 4, pp. 48-51.
23. Dakhnavi E.M., Yelemanova G.G., Cherkunov E.V. *Eterifikatsiya spirtov karbonovymi kislotami* [The esterification of alcohols with carboxylic acids]. – Kazan, Tekhnolog, 2008. 128 p.
24. Ziyadullaev O.E., Yusupova L.A. Aromatik asetilen spirtlarining to'yinmagan karbon kislotalar bilan reaksiyasi [Reaction of aromatic acetylene alcohols with unsaturated carbonic acid]. *Kimyo va kimyo texnologiyasi*, 2013, no. 2, pp. 26-30.
25. Ziyadullaev O.E., Ikramov A.I., Nurmanov S.E., Mirkhamitova D.KH., Mavloniy M.E. Reaktsii aromaticheskikh atsetilenovykh spirtov s nekotorymi nenasyshchennymi karbonovymi [Reactions of aromatic acetylene alcohols with some unsaturated carboxylic acids]. *II-nd International Kazakhstan-Russian Conference on Chemistry and Chemical Engineering*. Karaganda, 2012, vol. 1, pp. 377-380.